



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB540 @W/ 21054

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>4 NOV 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0312905</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>4 NOV. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Monsieur Michel RIEUX ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> AM 1988 - MRI/mg			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE (METH)ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION D'UN SUBSTRAT GAZEUX			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92 800 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité			
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES	
DATE	4 NOV 2003
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0312905
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>	
Nom	RIEUX
Prénom	Michel
Cabinet ou Société	ATOFINA
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	DRDC/DPI 4-8, cours Michelet - La Défense 10
N° de télécopie (facultatif)	19 2 10 19 11 PARIS La Défense Cedex
Adresse électronique (facultatif)	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 71 76
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87
Adresse électronique (facultatif)	michel.rieux@atofina.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>	

# PROCÉDÉ DE PURIFICATION DE L'ACIDE (MÉTH)ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION D'UN SUBSTRAT GAZEUX

La présente invention s'inscrit dans le cadre d'un procédé de fabrication de l'acide (méth)acrylique suivant lequel on conduit l'oxydation d'un substrat gazeux (propane et/ou propylène et/ou acroléine dans le cas de l'acide acrylique ; isobutane et/ou isobutène et/ou alcool tertio-butylique et/ou méthacroléine dans le cas de l'acide méthacrylique) par voie catalytique ou par voie redox, et on effectue la récupération de l'acide (méth)acrylique, à partir du mélange gazeux réactionnel chaud, par absorption à contre-courant d'un solvant lourd hydrophobe, ladite absorption étant conduite en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation (également appelé stabilisant).

L'invention décrite ici relate notamment la récupération sensiblement quantitative, à partir d'un mélange brut d'acide acrylique dans le solvant préalablement débarrassé des composés légers :

- de l'acide acrylique (rendement de récupération > 98,5%), le flux purifié contenant moins de 0,5% de composés lourds ;
- du solvant lourd hydrophobe (rendement de récupération > 99,9%) ;
- des stabilisants à température d'ébullition < 260°C sous pression atmosphérique (rendement de récupération > 50%).

Le principal procédé de synthèse de l'acide acrylique utilise une réaction d'oxydation catalytique du propylène à l'aide d'un mélange contenant de l'oxygène. Cette réaction est conduite généralement en phase vapeur, le plus souvent en deux étapes, qui peuvent être conduites dans deux réacteurs distincts ou un seul réacteur :

- la première étape réalise l'oxydation sensiblement quantitative du propylène en un mélange riche en



acroléine, dans lequel l'acide acrylique est minoritaire ;

- la deuxième étape complète la conversion de l'acroléine en acide acrylique.

5 Le mélange gazeux issu de la deuxième étape d'oxydation est constitué :

- d'acide acrylique ;
- de composés légers incondensables dans les conditions de température et de pression habituellement mises en œuvre (azote, oxygène et propylène non convertis, propane présent dans le propylène réactif, monoxyde et dioxyde de carbone formés en faible quantité par oxydation ultime) ;
- de composés légers condensables, en particulier l'eau, générée par la réaction d'oxydation du propylène, l'acroléine non convertie, des aldéhydes légers, comme le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, et l'acide acétique, principale impureté générée dans la section de réaction ;
- 15 - de composés lourds : furfuraldéhyde, benzaldéhyde, anyhydride maléique, etc.

Un procédé de synthèse bien décrit dans la littérature de l'acide méthacrylique par oxydation est dans son principe identique à celui de l'acide acrylique, si ce n'est le substrat réactif (qui peut être l'isobutène ou le tertibutanol), le produit d'oxydation intermédiaire (méthacroléine) et la nature des composés légers condensables sous-produits (le mélange gazeux réactionnel contient entre autres de l'acide acrylique en plus des légers présents dans le gaz réactionnel du procédé de

25 30

d'absorption, que nous désignerons dans la suite sous le terme « solvant », introduit en tête de colonne, et à l'intérieur de laquelle sont mis en jeu simultanément des processus de refroidissement, condensation, absorption et rectification. Dans la plupart des procédés décrits, le solvant mis en œuvre dans cette colonne est l'eau ou un solvant hydrophobe à haut point d'ébullition.

L'utilisation d'un solvant lourd hydrophobe dans cette première section d'absorption, comme il est décrit dans les brevets français n° 2 146 386 et allemand n° 4 308 087, présente des avantages par rapport à l'utilisation de l'eau, le principal étant de rendre beaucoup plus facile la séparation des composés légers, en particulier de l'eau et de l'acide acétique qui sont difficiles à éliminer dans les procédés en solution aqueuse.

A l'issue de l'étape d'absorption, les procédés connus de récupération d'acide (méth)acrylique à partir de solutions du monomère dans le solvant mettent en jeu une étape d'élimination des composés légers en tête d'une colonne de stripping, destinée à renvoyer la plus grande partie de ces composés légers dans la colonne d'absorption précédente, où ils seront éliminés dans le flux de tête, comme il est décrit dans les deux brevets français et allemand précités. Pour une élimination complète des composés légers, il est nécessaire de mettre en jeu une colonne de distillation permettant d'éliminer les dernières traces de ces impuretés volatiles en tête. D'autres alternatives ont été proposées, comme celle décrite dans le brevet européen n° 706 986 qui consiste à réaliser l'élimination des dernières traces d'impuretés légères (étêtage) en tête d'une section supérieure de la colonne de distillation finale de l'acide acrylique, le monomère pur étant récupéré dans un flux soutiré latéralement. Un procédé est proposé dans la demande de brevet français déposée ce jour au nom du présent demandeur et ayant

également pour titre « *Procédé de purification de l'acide (méth)acrylique obtenu par oxydation d'un substrat gazeux* » où les conditions des sections absorption et stripping sont choisies de telle manière à obtenir un flux  
5 d'acide (méth)acrylique brut débarrassé de l'essentiel de ces impuretés légères en une seule étape, sans colonne ou section d'étêtage supplémentaire.

Les étapes suivantes du procédé de purification, dans le cas d'utilisation d'un solvant d'absorption lourd  
10 hydrophobe, auront pour objectifs de récupérer quantitativement l'acide (méth)acrylique, séparer les impuretés lourdes du solvant et régénérer le solvant en vue de son recyclage à l'étape d'absorption. En effet, la  
15 nécessité de récupérer et recycler le solvant dans une sorte de « boucle » s'imposant pour des raisons économiques et de manière à éviter les rejets polluants, il est alors nécessaire de séparer et éliminer les composés plus lourds que l'acide acrylique, afin d'éviter leur accumulation dans  
20 cette boucle de solvant. Dans cet objectif, une quantité suffisante de ces composés lourds doit être purgée, au moins égale à celle qui est alimentée dans la première section d'absorption.

Parmi les composés plus lourds que l'acide acrylique, on trouve les impuretés générées à l'étape de  
25 réaction, mais aussi les inhibiteurs de polymérisation introduits à chaque étape du procédé de purification. En effet, l'acide (méth)acrylique étant un produit sensible pouvant conduire facilement à un processus de polymérisation favorisé par la température, des inhibiteurs  
30 de polymérisation sont introduits dans les équipements de purification de l'acide (méth)acrylique.

dérivés, tels que le bleu de méthylène, les quinones telles que la benzoquinone, les sels de manganèse, comme l'acétate de manganèse, les thiocarbamates métalliques tels que les sels de cuivre de l'acide dithiocarbamique, comme le  
5 dibutyldithiocarbamate de cuivre, les composés N-oxyls, parmi lesquels le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinoxyl, les composés aminés, comme les dérivés de la paraphénylène diamine, les composés à groupement nitroso comme la N-nitrosophényl hydroxylamine, et les sels  
10 d'ammonium de la N-nitrosophényl hydroxylamine.

La très grande majorité des inhibiteurs de polymérisation sont des composés plus lourds que l'acide (méth)acrylique, lesquels ne sont par conséquent pas entraînés avec l'acide (méth)acrylique lors des processus  
15 distillatoires. Aussi, ces inhibiteurs sont généralement introduits en tous points des équipements (têtes de colonne, condenseurs,...) qui peuvent être le siège d'un équilibre liquide-vapeur conduisant à la condensation de flux riches en acide (méth)acrylique. L'efficacité de ces  
20 inhibiteurs de polymérisation, utilisés seuls ou en mélange, est en général augmentée lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec une introduction d'oxygène ou d'un flux gazeux contenant de l'oxygène en fond de colonne.

Les inhibiteurs de polymérisation sont introduits  
25 purs, lorsqu'ils sont liquides, ou en solution dans un solvant, qui sera choisi de manière avantageuse parmi le solvant d'absorption ou l'acide (méth)acrylique.

Les composés lourds accumulés dans le procédé sont aussi constitués par les impuretés provenant de  
30 réactions secondaires à l'étape de synthèse de l'acide acrylique par oxydation du propylène ou du propane ou à l'étape de synthèse de l'acide méthacrylique par oxydation de l'isobutène ou de l'isobutane. Une autre catégorie d'impuretés lourdes est celle qui provient de réactions de  
35 dégradation pendant les étapes de purification. L'utilisation de solvants d'absorption lourds hydrophobes à



points d'ébullition significativement plus élevés que celui de l'acide (méth)acrylique contraint à subir des niveaux de température importants, particulièrement en fond de colonne. Ces niveaux thermiques élevés favorisent des réactions de dégradation des constituants présents dans le flux, par exemple du solvant et des inhibiteurs de polymérisation, et nécessitent de ce fait une consommation énergétique importante, pour porter le flux à ébullition. Les niveaux thermiques atteints par ces flux pauvres en composés légers peuvent être limités dans une certaine mesure par le fonctionnement de l'équipement sous pression réduite, mais les contraintes de la température de condensation en tête de colonne qui ne peut être trop faible sous peine de générer des coûts excessifs de refroidissement, de taille de colonne, de condenseur et de système de génération de vide, qui augmentent proportionnellement avec le niveau de vide, font que des températures supérieures à 180°C sont généralement obtenues dans les parties les plus chaudes des équipements. Par conséquent, il est préférable de limiter le nombre d'opérations unitaires engageant la mise à ébullition de flux riches en solvant.

Dans le cas de procédés mettant en œuvre des solvants lourds hydrophobes, il y a lieu de distinguer parmi les composés lourds :

- les composés « intermédiaires », dont le point d'ébullition est compris entre celui de l'acide (méth)acrylique et celui du solvant. Parmi ces composés, on peut citer des impuretés générées lors de l'étape de réaction, comme l'anhydride maléique, le

la double liaison de l'acide (méth)acrylique, polymères, produits de dégradation du solvant ou des inhibiteurs..., et les inhibiteurs de polymérisation moins volatils que le solvant.

5 A l'issue de l'étape d'élimination des composés légers résiduels, l'acide (méth)acrylique est le plus souvent récupéré, à partir de son mélange avec le solvant lourd contenant les impuretés plus lourdes, en tête d'une colonne de distillation, les composés moins volatils que le  
10 monomère étant éliminés dans le flux de pied de cette colonne.

L'élimination d'une quantité suffisante de composés plus lourds que le solvant, de façon à éviter leur accumulation dans le procédé, peut être menée à bien grâce  
15 à la purge d'un flux enrichi en ces composés, obtenu en pied d'une section de régénération du solvant, consistant à évaporer ou distiller tout ou partie du flux de solvant circulant en boucle dans le procédé. Le flux enrichi de  
composés plus lourds que le solvant est alors éliminé en  
20 pied de l'évaporateur ou de la colonne de distillation.

Toutefois, l'élimination des composés plus lourds que le solvant est énergétiquement coûteuse et s'accompagne inévitablement d'une perte également coûteuse de solvant, mal séparé des composés plus lourds, et des inhibiteurs de  
25 polymérisation. Il est par conséquent économiquement avantageux de limiter la quantité de flux concernée par le traitement de purge des impuretés lourdes.

Comme il est décrit dans le brevet français précité n° 2 146 386, la séparation des composés  
30 intermédiaires peut être envisagée en pied d'une colonne de lavage à l'eau, ou en tête d'une colonne de distillation.

Dans le cas de l'extraction à l'aide d'eau, le procédé présente le désavantage de générer un flux aqueux supplémentaire chargé de composés polluants qu'il est  
35 coûteux de traiter avant rejet, et par ailleurs, ce procédé ne permet pas d'éliminer la totalité des impuretés

lourdes en particulier celles qui sont peu polaires. La conséquence est l'accumulation progressive de ces composés intermédiaires dans la boucle de solvant, qui conduit inévitablement à leur entraînement dans l'acide (méth)acrylique distillé.

Dans l'autre cas de séparation par distillation, le procédé souffre également de désavantages notables. Dans les procédés de purification utilisant une absorption par solvant lourd hydrophobe, la concentration d'acide (méth)acrylique dans le mélange brut étêté ne dépasse pas 30%, le reste étant essentiellement constitué du solvant. Les concentrations de composés lourds intermédiaires étant minoritaires par rapport à l'acide (méth)acrylique, ces composés sont extrêmement dilués dans le flux essentiellement constitué de solvant obtenu en pied d'une colonne de distillation d'acide (méth)acrylique. Par conséquent, la séparation de faibles quantités de composés intermédiaires dans une colonne de distillation alimentée par un flux de pied de la colonne de distillation précédente, comme il est décrit dans le brevet français n° 2 146 386, nécessite de traiter un flux très important de mélange très dilué. Les inconvénients d'un tel procédé sont une perte importante de solvant entraîné en tête de colonne, une consommation énergétique coûteuse pour amener à ébullition une grande quantité de solvant lourd et une taille d'équipements fortement augmentée, essentiellement fond de colonne et bouilleur, entraînant un accroissement des coûts d'investissement. En outre, un tel procédé ne permet pas la récupération efficace en vue de recyclage sur les colonnes situées en amont du procédé, des stabilisants plus lourds que ceux présents dans le solvant.

passer un peu de monomère en pied, puis à envoyer le flux de pied de colonne contenant les impuretés lourdes intermédiaires à l'alimentation d'une autre colonne, à soutirer latéralement un flux riche en composés intermédiaires, et à recycler le flux de tête de colonne riche en acide acrylique à la colonne précédente.

Ce procédé présente le désavantage de générer encore une perte de solvant et d'inhibiteurs de polymérisation.

La Société déposante a recherché à résoudre les problèmes décrits ci-dessus de l'état antérieur de la technique afin d'améliorer significativement le procédé de purification de l'acide (méth)acrylique avec absorption par un solvant lourd hydrophobe, sur les points suivants :

- récupération du solvant,
- récupération des stabilisants,
- réduction de la consommation énergétique et de la taille des équipements,
- limitation des pertes de produits par dégradation thermique, tout en assurant une récupération particulièrement efficace de l'acide (méth)acrylique.

A cet effet, il est proposé d'adresser le flux obtenu en pied de la colonne d'absorption à un dispositif de séparation comportant une colonne de séparation éliminant les composés légers, puis à trois sections respectivement d'épuisement, de concentration et de rectification, permettant de récupérer l'acide recherché pur, de récupérer et avantageusement de recycler à la colonne d'absorption le ou les solvants lourds hydrophobes, et de séparer de l'acide (méth)acrylique recherché les composés lourds intermédiaires incluant les stabilisants, ce flux - faiblement concentré en acide (méth)acrylique recherché - pouvant avantageusement être traité dans une colonne de distillation en aval.

Dans cette colonne, de petite taille, on réalise



- l'élimination en tête de colonne des composés lourds intermédiaires, en quantité suffisante pour éviter leur accumulation dans la boucle de solvant, dans un flux faiblement concentré en solvant et stabilisant ;  
5 et
- en pied de colonne la récupération de l'essentiel du solvant et du stabilisant initialement présents dans l'alimentation de la colonne, en vue de leur recyclage comme flux stabilisant en tête des colonnes  
10 précédentes du procédé de récupération.

La présente invention a donc pour objet un procédé de purification de l'acide (méth)acrylique obtenu par oxydation par voie catalytique ou par voie redox, d'un substrat gazeux constitué par du propane et/ou du propylène  
15 et/ou de l'acroléine dans le cas de la fabrication de l'acide acrylique, et par de l'isobutane et/ou de l'isobutène et/ou de l'alcool tertibutylique et/ou de la méthacroléine dans le cas de la fabrication de l'acide méthacrylique, ledit mélange gazeux étant principalement  
20 constitué par :

- du propane et/ou du propylène ou de l'isobutane et/ou de l'isobutène suivant que le substrat en comportait ;
- des produits d'oxydation ultime ;
- l'acide (méth)acrylique recherché ;
- 25 - de la (méth)acroléine ;
- de l'alcool tertibutylique dans le cas de la fabrication l'acide méthacrylique ;
- de la vapeur d'eau ;
- de l'acide acétique avec, dans le cas de la  
30 fabrication de l'acide méthacrylique de l'acide

lieu en présence d' au moins un inhibiteur de polymérisation pour obtenir :

- en tête de la colonne (C1), un flux gazeux constitué par :
    - 5 - des composés légers incondensables (c'est-à-dire incondensables dans les conditions normales de pression et température) constitués par le propane et/ou le propylène ou l'isobutane et/ou l'isobutène, suivant que l'on fabrique l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, et les produits d'oxydation ultime du mélange ;
    - 10 - des quantités majeures de composés légers condensables constitués par de l'eau et de l'acide acétique dans le cas de la fabrication de l'acide acrylique, ou de l'eau, de l'acide acétique et de l'acide acrylique dans le cas où l'on fabrique l'acide méthacrylique ; et
    - 15 - la (méth)acroléine ;
  - en pied de ladite colonne (C1), un flux constitué par :
    - 20 - l'acide (méth)acrylique ;
    - le ou les solvants lourds d'absorption ;
    - les produits lourds de réactions secondaires ;
    - le ou les inhibiteurs de polymérisation ; et
    - 25 - des quantités mineures desdits composés légers condensables,
- puis on adresse le flux issu de la colonne (C1) à une colonne de séparation (C2) dans laquelle on conduit une séparation pour obtenir :
- 30 - en tête, un flux constitué par les impuretés légères que l'on renvoie à la partie inférieure de la colonne d'absorption (C1) ; et
  - en pied, un flux constitué par :
    - 35 - l'acide (méth)acrylique en solution dans le ou les solvants d'absorption ;

- une faible proportion desdits composés légers condensables ;
- les produits lourds des réactions secondaires ; et
- 5       - le ou les inhibiteurs de polymérisation, caractérisé par le fait que l'on envoie le flux liquide de pied de colonne (C2) en alimentation de tête d'une première section de séparation (S1) apte à permettre d'obtenir
  - en tête, un flux gazeux ; et
  - 10       - en pied, un flux contenant essentiellement le ou les solvants d'absorption débarrassés des composés plus légers, ledit flux étant recyclé en alimentation de la colonne (C1) directement ou après élimination d'une partie des composés lourds contenus dans ce flux ;
  - 15       ledit flux gazeux obtenu en tête de la première section (S1), ou le flux liquide généré par la condensation de ce gaz, étant envoyé en fond d'une seconde section de séparation (S2) apte à concentrer les composés lourds intermédiaires dont la température d'ébullition est
  - 20       comprise entre celle du solvant (ou du solvant de point d'ébullition le plus bas dans le cas d'un mélange de solvants) et celle de l'acide (méth)acrylique, et à permettre d'obtenir :
    - en tête, un flux gazeux ; et
    - 25       - en pied, un flux liquide que l'on renvoie en tête de la première section (S1),
    - ledit flux gazeux obtenu en tête de la deuxième section (S2), ou le flux liquide généré par condensation de ce gaz, étant envoyé à la partie inférieure d'une troisième section
    - 30       de séparation (S3) apte à permettre d'obtenir :

On peut qualifier les sections (S1), (S2) et (S3) respectivement de section inférieure d'épuisement, de section intermédiaire de concentration des composés lourds intermédiaires, et de section supérieure de rectification.

5 La purification selon la présente invention s'effectue donc dans trois sections successives S1, S2 et S3. Ces trois sections ont en commun le fait qu'elles sont le siège d'opérations unitaires mettant en jeu au moins un étage de séparation liquide-gaz. Dans ces opérations de  
10 séparation, un mélange liquide (vaporisé) et/ou un mélange gazeux (condensé) contenant des composés de volatilités différentes génèrent une vapeur plus riche en composés les plus volatils et un liquide plus riche en composés les moins volatils. Ces opérations de séparation peuvent être  
15 réalisées dans tout ensemble combinant des équipements classiques de distillation : tout type de colonnes à distiller, tout type d'évaporateurs, bouilleurs et condenseurs.

20 . Conformément à un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention - qui sera décrit plus en détail ci-après avec référence à la Figure 2 - les sections (S1), (S2) et (S3) sont les sections respectivement inférieure, intermédiaire et supérieure d'une même colonne (C3), le  
25 flux de pied de la colonne (C2) étant adressé à la colonne (C3) au-dessus de la section (S1).

Dans ce cas, le nombre de plateaux théoriques de la colonne (C3) est avantageusement de 8 à 25, en particulier de 10 à 20, le nombre de plateaux théoriques de  
30 chacune des sections (S1), (S2) et (S3) de la colonne (C3) étant avantageusement respectivement :

- de 1 à 5, en particulier de 1 à 3 ;
- de 1 à 10, en particulier de 1 à 5 ; et
- de 3 à 20, en particulier de 5 à 15.



La pression de tête de la colonne (C3) est avantageusement de 2,7 à 27 kPa (20 à 202 torrs), de préférence de 6,7 à 24 kPa (50 à 180 torrs).

La température de pied de la colonne (C3) est 5 avantageusement de 150 à 250°C, de préférence de 180 à 230°C, et la température de tête de ladite colonne (C3) est avantageusement de 40 à 110°C, de préférence de 65 à 95°C.

De préférence, la colonne (C3) est une colonne de distillation munie d'un bouilleur en fond, d'un condenseur 10 en tête, avec un taux de reflux  $T_R$  imposé en tête de 0,5/1 à 4/1, de préférence de 0,5/1 à 2/1, car l'obtention d'un acide (méth)acrylique de pureté suffisante nécessite un nombre d'étages de séparation important.

15 . Conformément à un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention - qui sera décrit plus en détail ci-après avec référence à la Figure 3 - les sections (S1) et (S2) sont les sections respectivement inférieure et supérieure d'une même colonne (C3<sub>1</sub>), le flux de pied de la 20 colonne (C2) étant adressé à la colonne (C3<sub>1</sub>) au-dessus de la section (S1), et la section (S3) est la section unique d'une colonne (C3<sub>2</sub>) alimentée dans sa partie inférieure par le flux de tête de la colonne (C3<sub>1</sub>).

La pression de tête de la colonne (C3<sub>1</sub>) est 25 avantageusement de 2,7 à 27 kPa (20 à 202 torrs), de préférence de 4 à 15 kPa (30 à 112 torrs), et la pression de tête de la colonne (C3<sub>2</sub>) est avantageusement de 2,7 à 27 kPa (20 à 202 torrs), de préférence de 6,7 à 24 kPa (50 à 180 torrs).

30 La température de pied de chacune des colonnes (C3<sub>1</sub>) et (C3<sub>2</sub>) est avantageusement de 150 à 250°C, de préférence de 180 à 230°C, et la température de tête de chacune des colonnes (C3<sub>1</sub>) et (C3<sub>2</sub>) est avantageusement de 40 à 110°C, de préférence de 65 à 95°C.

Conformément à un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention - qui sera décrit plus en détail ci-après avec référence à la Figure 4 - les sections (S1) et (S2) sont chacune formées par au moins un évaporateur, le flux de pied de colonne (C2) étant adressé à l'alimentation de l'évaporateur (E1) ou d'un premier évaporateur (E1<sub>1</sub>) de plusieurs évaporateurs montés en série de la section (S1), le flux contenant le ou les solvants d'absorption débarrassé des composés plus légers étant obtenu en pied de l'évaporateur (E1) ou du dernier évaporateur (E1<sub>2</sub>) de la série (E1<sub>1</sub> ; E1<sub>2</sub>) de la section (S1), et la section (S3) est la section unique d'une colonne (C3<sub>3</sub>) alimentée dans sa partie inférieure par le flux de tête de l'évaporateur (E2) ou du dernier évaporateur (E2<sub>2</sub>) de plusieurs évaporateurs montés en série de la section (S2).

La pression de tête de la colonne (C3<sub>3</sub>) est avantageusement de 2,7 à 27 kPa (20 à 202 torrs), de préférence de 6,7 à 24 kPa (50 à 180 torrs).

La température de pied de la colonne (C3<sub>3</sub>) est avantageusement de 150 à 250°C, de préférence de 170 à 210°C, et la température de tête de ladite colonne (C3<sub>3</sub>) est avantageusement de 40 à 110°C, de préférence de 60 à 90°C.

Conformément à une caractéristique particulière du procédé selon l'invention, la concentration d'acide (méth)acrylique de l'alimentation de la section (S1) est de 5 à 70% en poids, en particulier de 10 à 30% en poids.

Conformément à une autre caractéristique particulière du procédé selon l'invention, on adresse le flux des composés lourds intermédiaires de pied de la section (S3) à une colonne (C4) adaptée pour permettre l'élimination, en tête, d'au moins une partie des composés lourds intermédiaires, et la récupération en pied, d'un flux du ou des solvants lourds et de ou des inhibiteurs de

polymérisation initialement présents dans le flux d'alimentation de la colonne (C4), ledit flux étant avantageusement recyclé comme flux stabilisant en tête des colonnes ou sections précédentes (C1 ; C2 ; C3 ; C3<sub>1</sub> ; C3<sub>2</sub> ; C3<sub>3</sub>) .

La pression de tête de colonne (C4) est avantageusement de 2,7 à 40 kPa (20 mmHg à 300 mmHg), en particulier de 9,3 à 20 kPa (70 mmHg à 150 mmHg).

Le flux de pied (9) de la section (S1) est avantageusement recyclé en tête de la colonne d'absorption (C1), le cas échéant après élimination d'un flux des impuretés lourdes présentant une température d'ébullition supérieure à celle du solvant ou supérieure à celle du solvant ayant le plus haut point d'ébullition.

Pour compenser les pertes subies lors de la chaîne de purification, du ou des solvants frais peuvent être introduits dans les boucles riches en solvant, en particulier au niveau des flux de pied de la section (S1) et de la colonne (C4) recyclés en tête de la colonne (C1). Dans le cas où ce solvant contiendrait des impuretés légères à température d'ébullition proche de celle de l'acide (méth)acrylique, il pourra s'avérer particulièrement intéressant d'alimenter le complément de solvant au niveau du flux alimentant la colonne (C4), de façon à éliminer ces impuretés légères difficiles à séparer de l'acide (méth)acrylique.

Conformément à la présente invention, on utilise avantageusement un ou des solvants lourds d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C, le ditolyléther étant avantageusement utilisé comme solvant lourd d'absorption.

sections (S1) à (S3) sont choisis notamment parmi ceux indiqués plus haut.

La Figure 1 du dessin annexé représente un schéma d'ensemble du procédé de purification de l'acide (méth)acrylique selon l'invention, mettant en jeu les trois sections S1, S2 et S3 qui viennent d'être décrites, les Figures 2 à 4 illustrant respectivement les trois modes de réalisation particuliers décrits ci-dessus par la représentation plus précise du montage des sections S1, S2 et S3.

Si l'on se réfère à la Figure 1, appliquée à la synthèse de l'acide acrylique, on peut voir que le mélange gazeux de réaction issu de l'oxydation du propylène et de l'acroléine, principalement constitué :

- d'une part de composés incondensables dans les conditions de pression de fonctionnement de la colonne : propylène, produits d'oxydation ultimes ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ),
- d'autre part de composés condensables : acide acrylique, acroléine, eau, acide acétique, produits de réactions secondaires plus lourds en quantités très faibles,

est envoyé (flux 1) en pied d'une colonne C1 d'absorption alimentée en tête et à contre-courant par un solvant lourd hydrophobe récupéré dans les étapes ultérieures du procédé (flux 13 : solvant à température d'ébullition supérieure à  $200^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique).

Le flux 2 obtenu en pied de colonne C1 est principalement composé d'acide acrylique et du solvant, ainsi que de faibles quantités d'acide acétique, d'eau et d'acroléine. Ce flux est ensuite débarrassé de ces impuretés légères en l'envoyant dans une colonne C2 de distillation dans laquelle elles seront concentrées en tête, en mélange avec de l'acide acrylique et des traces de solvant. Le flux gazeux obtenu en tête de colonne C2 est

5 issues de réactions secondaires, présentes en faibles quantités dans le flux de gaz de réaction.

pression de fonctionnement de la colonne (propylène, CO, CO<sub>2</sub>), eau, acroléine, acide acétique. L'essentiel de ce flux 14 sera avantageusement recyclé à l'étape de réaction (flux 15), pour convertir les réactifs nobles qu'il contient, et on pourra réaliser une faible purge de ce flux (flux 16) pour éviter l'accumulation dans la boucle ainsi constituée des composés incondensables résultant de l'oxydation ultime du propylène (CO, CO<sub>2</sub>) et de l'azote provenant de l'air introduit au niveau de l'étape de réaction. Selon un mode de réalisation légèrement différent, le flux 14 peut également être débarrassé d'une partie de l'eau et des impuretés qu'il contient par condensation à froid des vapeurs, avant d'être partiellement recyclé à l'étape de réaction et éliminé par incinération.

25 Le flux 4, constitué de l'acide (méth)acrylique  
en solution dans le solvant et des impuretés plus lourdes  
que le monomère acrylique est ensuite envoyé dans un  
ensemble de trois sections, chaque élément S1, S2, S3 de  
cet ensemble pouvant constituer ou non un élément séparé  
30 (colonne, évaporateurs ou série d'évaporateurs) ;

1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the problem.

boucle constitués par les flux 2, 4 et 13. Ce flux 4 est introduit dans la colonne C1 à un endroit situé au-dessus de cette section S1 ;

- une section intermédiaire de concentration S2, dans laquelle les impuretés et stabilisants appartenant au groupe des composés lourds intermédiaires (à température d'ébullition comprise entre celle du solvant et celle de l'acide (méth)acrylique) sont concentrées en vue de leur élimination dans un flux 5 soutiré latéralement à un niveau situé au-dessus de la section S2 ;
- une section supérieure de rectification S3, en tête de laquelle l'acide (méth)acrylique, débarrassé de l'essentiel des impuretés plus lourdes, est obtenu (flux 6).

Le flux 5 soutiré en fond de section S3 est envoyé en alimentation d'une colonne C4 réalisant la récupération de l'essentiel du solvant et des stabilisants appartenant au groupe des composés lourds intermédiaires (flux 7 soutiré en pied de colonne C4) et l'élimination des composés lourds intermédiaires en tête de colonne (flux 8).

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le solvant frais introduit dans la boucle de purification en vue d'en compenser les faibles pertes subies au long de la chaîne de purification sera introduit en alimentation de la colonne C4 (flux 17), en vue de débarrasser ce solvant de l'éventuelle présence d'impuretés plus légères dans le flux 8 soutiré en tête de colonne C4.

Le flux 7 riche en solvant et stabilisant pourra être avantageusement recyclé au niveau d'une ou plusieurs des colonnes C1, C2 et de l'ensemble des sections S1 à S3.

Enfin, une partie du flux 9 soutiré en fond de section S1 (flux 10) pourra éventuellement, si nécessaire, être envoyée dans un appareillage permettant d'éliminer les impuretés lourdes présentant une température d'ébullition supérieure à celle du solvant dans un flux 11, et le

solvant régénéré (flux 12) pourra être renvoyé, avec la partie du flux 9 non traitée, en alimentation de la colonne d'absorption (flux 13). Cette étape de déconcentration des impuretés lourdes pourra être réalisée dans tout appareil  
5 permettant de réaliser une séparation grossière de composés à température nettement supérieure à celle du solvant, par exemple dans une colonne de distillation ou plus avantageusement tout type d'évaporateur.

10 Sur la Figure 2, on peut voir que l'on a représenté une colonne C3 qui abrite à elle seule les sections S1, S2 et S3.

Sur la Figure 3, on peut voir que l'on a  
15 représenté une colonne C3<sub>1</sub> qui abrite les sections S1 et S2 et une colonne C3<sub>2</sub> qui abrite la section S3. Le flux de tête de la colonne C3<sub>1</sub> alimente la colonne C3<sub>2</sub> en partie inférieure.

20 Sur la Figure 4, on peut voir que la section S1 comprend deux évaporateurs en série (E1<sub>1</sub>, E1<sub>2</sub>), le flux 4 alimentant le premier évaporateur E1<sub>1</sub> en tête, le flux de pied de l'évaporateur E1<sub>1</sub> alimentant le second évaporateur E1<sub>2</sub> en tête, et le flux de pied de l'évaporateur E1<sub>2</sub>  
25 constituant le flux 9 ; et la section S2 comprend deux évaporateurs en série (E2<sub>1</sub>, E2<sub>2</sub>), le flux de tête de l'évaporateur E1<sub>1</sub> alimentant l'évaporateur E2<sub>2</sub> en tête et le flux de tête de l'évaporateur E2<sub>1</sub> alimentant l'évaporateur E2<sub>2</sub> en tête. Le flux de tête de l'évaporateur E2<sub>2</sub> alimente  
30 la colonne C3<sub>2</sub> qui abrite la section S3.

Le flux de pied de la colonne C3<sub>1</sub> et le flux de pied de la colonne C3<sub>2</sub> sont envoyés à la colonne C3 qui abrite la section S3.

perforés munis ou non de déversoirs, à calottes, à garnissage structuré ou vrac...). Elles peuvent être équipées de tout type de bouilleurs (échangeurs verticaux ou horizontaux, à thermosiphon ou à circulation forcée, évaporateurs à film de tout type, etc...). Les condenseurs de tout type, peuvent être verticaux ou horizontaux.

Les évaporateurs  $E_{11}$ ,  $E_{12}$ ,  $E_{21}$ ,  $E_{22}$  peuvent être de tout type : évaporateurs à tubes verticaux ou inclinés, à plaques, à circulation forcée, à film tournant, à film agité, à film raclé.

De manière préférentielle, la colonne abritant la section  $S_3$  ( $C_3$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{33}$ ) sera équipée d'une alimentation de stabilisant en tête et au niveau de l'entrée des gaz dans le condenseur de tête. La condensation des vapeurs de tête de colonne  $C_2$  pourra également, de façon avantageuse, être protégée des phénomènes de polymérisation par l'introduction de stabilisants à l'entrée du condenseur. La concentration des stabilisants dans le flux de solvant circulant en boucle dans les colonnes  $C_1$ ,  $C_2$  et l'ensemble des sections  $S_1$  à  $S_3$  du procédé de purification sera maintenue à une valeur suffisante, si nécessaire par ajout extérieur de stabilisant frais, de façon à éviter les phénomènes de polymérisation. Cet ajout pourra être réalisé en tout point du procédé. Pour éviter la génération de polymères, on pourra faire une addition d'oxygène, sous forme pure ou diluée (air) en pied des colonnes travaillant sous pression réduite et contenant de l'acide (méth)acrylique. De manière particulièrement avantageuse, l'introduction de flux oxygénés dans la colonne  $C_3$  sera réalisée à un niveau situé entre le fond de la colonne et le soutirage latéral, préférentiellement entre le bouilleur et l'alimentation principale.



# EXEMPLES

Les exemples décrits ci-après viennent illustrer l'invention. Les pourcentages sont indiqués en pourcentages massiques. Dans ces exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées :

- AA : acide acrylique ;
- DTE : ditolyléther ;
- EMHQ : éther méthylique de l'hydroquinone

## Exemple 1:

Cet exemple décrit un fonctionnement possible d'une colonne C3 unique. Le montage expérimental est constitué d'une colonne de distillation équipée d'un bouilleur en fond, d'un condenseur en tête, et d'une sortie permettant de prélever latéralement une partie du liquide traversant un plateau situé entre le plateau d'alimentation et la tête de colonne. L'opération de distillation est réalisée sous une pression réduite 13300 Pa (100 mm Hg).

Le flux liquide alimentant en mode continu la colonne est un mélange synthétique représentant fidèlement la composition d'un flux d'acide acrylique brut obtenu à l'issue de l'étape d'absorption - étêtage (pied de colonne C2) d'un procédé tel que représenté sur la Figure 1 en annexe :

- DTE : 81,74%
- AA : 18,1%
- anhydride maléique : 0,266
- acide acétique : 0,0183
- autres composants : 0,0005

plateaux à déversoirs de diamètre intérieur 25 mm. L'ensemble présente une efficacité de 15 plateaux théoriques. Le flux d'alimentation (500 g/h) est préchauffé à 115°C à travers un échangeur. L'alimentation  
5 de la colonne est réalisée entre le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> plateau de la section inférieure de la colonne, numérotés depuis le fond, et une partie du flux liquide descendant est prélevée latéralement au niveau du plateau supérieur de la section de fond. Pour éviter les phénomènes de polymérisation, on  
10 introduit de l'EMHQ en tête de colonne, et de l'air est injecté, à un débit de 1 litre/h, au niveau du plateau recevant l'alimentation.

Les vapeurs sont condensées en tête et une partie du flux du liquide condensé (180 g/h) est renvoyée en tête  
15 de colonne, tandis que le distillat (96 g/h) est soutiré. Le produit pur obtenu contient essentiellement de l'acide acrylique, les impuretés étant limitées à 0,1% d'anhydride maléique, 0,1% d'acide acétique, et moins de 0,01% de furfuraldéhyde, benzaldéhyde et acide benzoïque.

20 Le flux liquide soutiré latéralement (5,4 g/h), à la température de 142°C, est composé de :

- DTE : 58,3%
- EMHQ : 7,8%
- anhydride maléique : 20,5%
- 25 - acide acrylique : 11,4%
- acide benzoïque : 1,5%
- benzaldéhyde : 0,4%
- furfuraldéhyde : 0,1%.

Le flux de pied de colonne est soutiré à une  
30 température de 210°C. Il titre 0,01% d'acide acrylique. Le rendement de récupération d'acide acrylique est supérieur à 99%.

Exemple 2:

Cet exemple illustre le fonctionnement de la colonne C4 de récupération telle que décrite dans le schéma Figure 1 en annexe.

La colonne, équipée d'un bouilleur à thermosiphon en fond et d'un condenseur en tête, est composée de 8 plateaux perforés à déversoirs de diamètre intérieur 25 mm. Le flux d'alimentation provenant du soutirage latéral d'une colonne C3, est envoyé à un débit de 125,5 g/h, dans le bouilleur de la colonne C4. Il est constitué de :

- DTE : 65%
- anhydride maléique : 17%
- AA : 12,4%
- EMHQ : 4,2%
- acide benzoïque : 1,1%
- furfuraldéhyde : 0,17%
- benzaldéhyde : 0,13%.

La pression de fonctionnement étant de 13300 Pa (100 mm Hg), on soutire 37 g/h de flux liquide condensé en tête de colonne, à une température de 107°C, en appliquant un taux de reflux/coulage de 5/1. En pied de colonne, on récupère 88,5 g/h de flux liquide à une température de 195°C.

Les taux de récupération des produits nobles atteignent 97% pour le DTE, 78% pour l'EMHQ et 6% pour l'AA. Les rendements d'élimination d'impuretés sont quant eux de 89% pour l'anhydride maléique, 94% pour le furfuraldéhyde, 97% pour le benzaldéhyde, 27% pour l'acide benzoïque.

d'alimentation de la colonne C3, les rendements de récupération du solvant et du stabilisant atteignent respectivement 99,98% et 85,6%, tandis que la perte d'AA dans le flux de tête de colonne C4 reste limitée à 0,6% de l'AA contenu initialement dans l'AA brut.

### Exemple 3 :

Cet exemple décrit un fonctionnement possible d'un ensemble de séparation mettant en jeu deux colonnes C3<sub>1</sub> et C3<sub>2</sub> en série (Figure 3). Le montage est constitué d'une première colonne C3<sub>1</sub> fonctionnant sous une pression de 11700 Pa (80mm Hg) équipée de 4 plateaux perforés munis chacun d'un déversoir (soit 3 plateaux théoriques), d'un bouilleur à thermosiphon en pied, d'un condenseur en tête, alimentée entre le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> plateau à l'aide d'une pompe (490 g/h) par un mélange de composition caractéristique du milieu (acide acrylique brut) obtenu en pied de colonne C2 précédente :

- DTE : 79,83%
- AA : 19,8%
- anhydride maléique : 0,172%
- furfuraldéhyde : 0,022%
- EMHQ : 0,146%

En tête de colonne C3<sub>1</sub>, une partie du flux condensé est renvoyée au niveau du plateau supérieur, avec un taux de reflux (débit de liquide reflué / débit de liquide soutiré) de 0,2/1. La température mesurée au niveau du bouilleur est de 180°C, et la température de tête atteint 119°C. Le flux obtenu en pied de colonne titre 0,082% d'AA, soit un taux de récupération du monomère en tête de colonne de 99,7%.

Le flux soutiré en tête de colonne C3<sub>1</sub> (120,7 g/h), contenant majoritairement 19% de DTE, 80,15% d'AA, 0,63% d'anhydride maléique, 0,064% de furfuraldéhyde, 0,07% d'EMHQ, est envoyé par une pompe au niveau du 4<sup>ème</sup> plateau

(compté à partir du fond) d'une deuxième colonne C3<sub>2</sub>,  
 équipée de 16 plateaux perforés munis de déversoirs (12  
 plateaux théoriques). Cette colonne C3<sub>2</sub> est équipée en  
 pied d'un bouilleur à thermosiphon, en tête d'un  
 5 condenseur, fonctionne sous une pression de 22600 Pa (170mm  
 Hg) et reçoit en tête un mélange de stabilisant (EMHQ à 5%  
 dans l'AA). Le taux de reflux appliqué en tête (débit de  
 liquide reflué / débit de liquide soutiré) est de  
 1.5/1. La température de fond est de 187°C, celle de tête  
 10 de 93°C.

L'acide acrylique pur obtenu en tête de colonne  
 titre 99,87% d'AA et ne contient que 325 ppm de  
 furfuraldéhyde, 100 ppm d'anhydride maléique, et aucune  
 trace de DTE n'est détectée. Le flux de pied contient, en  
 15 plus du DTE, 4,12% d'AA (taux de récupération d'AA global  
 sur l'ensemble des deux colonnes : 98,7%), 2,62% d'anhydride  
 maléique et 0,17% de furfuraldéhyde.

## REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de purification de l'acide (méth)acrylique obtenu par oxydation par voie catalytique  
5 ou par voie redox, d'un substrat gazeux constitué par du propane et/ou du propylène et/ou de l'acroléine dans le cas de la fabrication de l'acide acrylique, et par de l'isobutane et/ou de l'isobutène et/ou de l'alcool tertibutylique et/ou de la méthacroléine dans le cas de la  
10 fabrication de l'acide méthacrylique, ledit mélange gazeux étant principalement constitué par :
- du propane et/ou du propylène ou de l'isobutane et/ou de l'isobutène suivant que le substrat en comportait ;
  - des produits d'oxydation ultime ;
  - 15 - l'acide (méth)acrylique recherché ;
  - de la (méth)acroléine ;
  - de l'alcool tertibutylique dans le cas de la fabrication l'acide méthacrylique ;
  - de la vapeur d'eau ;
  - 20 - de l'acide acétique avec, dans le cas de la fabrication de l'acide méthacrylique de l'acide acrylique comme sous-produit ; et
  - des produits lourds de réactions secondaires,
- 25 suivant lequel on adresse le mélange gazeux de réaction en pied d'une colonne d'absorption (C1) laquelle est alimentée en tête et à contre-courant par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, l'absorption ayant lieu en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation pour obtenir :
- 30 - en tête de la colonne (C1), un flux gazeux constitué par :
- des composés légers incondensables constitués par le propane et/ou le propylène ou l'isobutane et/ou l'isobutène, suivant que l'on fabrique  
35 l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, et les produits d'oxydation ultime du mélange ;

- des quantités majeures de composés légers condensables constitués par de l'eau et de l'acide acétique dans le cas de la fabrication de l'acide acrylique, ou de l'eau, de l'acide acétique et de l'acide acrylique dans le cas où l'on fabrique l'acide méthacrylique ; et
  - la (méth)acroléine ;
  - en pied de ladite colonne (C1), un flux constitué par :
    - l'acide (méth)acrylique ;
    - le ou les solvants lourds d'absorption ;
    - les produits lourds de réactions secondaires ;
    - le ou les inhibiteurs de polymérisation ; et
    - des quantités mineures desdits composés légers condensables,
- puis on adresse le flux issu de la colonne (C1) à une colonne de séparation (C2) dans laquelle on conduit une séparation pour obtenir :
- en tête, un flux constitué par les impuretés légères que l'on renvoie à la partie inférieure de la colonne d'absorption (C1) ; et
  - en pied, un flux constitué par :
    - l'acide (méth)acrylique en solution dans le ou les solvants d'absorption ;
    - une faible proportion desdits composés légers condensables ;
    - les produits lourds des réactions secondaires ; et
    - le ou les inhibiteurs de polymérisation,
- caractérisé par le fait que l'on envoie le flux liquide (4) de la colonne (C2) en alimentation de la colonne (C1).

plus légers, ledit flux étant recyclé en alimentation de la colonne (C1) directement ou après élimination des composés lourds contenus dans ce flux ;

ledit flux gazeux obtenu en tête de la première section (S1), ou le flux liquide généré par la condensation de ce gaz, étant envoyé en fond d'une seconde section de séparation (S2) apte à concentrer les composés lourds intermédiaires dont la température d'ébullition est comprise entre celle du solvant (ou du solvant de point d'ébullition le plus bas dans le cas d'un mélange de solvants) et celle de l'acide (méth)acrylique, et à permettre d'obtenir :

- en tête, un flux gazeux ; et
- en pied, un flux liquide que l'on renvoie en tête de la première section (S1),

ledit flux gazeux obtenu en tête de la deuxième section (S2), ou le flux liquide généré par condensation de ce gaz, étant envoyé à la partie inférieure d'une troisième section de séparation (S3) apte à permettre d'obtenir :

- en tête, un flux gazeux que l'on condense et recycle pour partie en tête de ladite section (S3), le reste étant soutiré en tant qu'acide (méth)acrylique pur débarrassé des impuretés lourdes ; et
- en pied, un flux liquide que l'on renvoie en tête de la deuxième section (S2).

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les sections (S1), (S2) et (S3) sont les sections respectivement inférieure, intermédiaire et supérieure d'une même colonne (C3), le flux (4) de pied de la colonne (C2) étant adressé à la colonne (C3) au-dessus de la section (S1).

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le nombre de plateaux théoriques de la colonne (C3) est de 8 à 25, en particulier de 10 à 20, le nombre de plateaux théoriques de chacune des sections (S1), (S2) et (S3) de la colonne (C3) étant respectivement :



- de 1 à 5, en particulier de 1 à 3 ;
- de 1 à 10, en particulier de 1 à 5 ; et
- de 3 à 20, en particulier de 5 à 15.

4 - Procédé selon l'une des revendications 2 et  
 5 3, caractérisé par le fait que la pression de tête de la  
 colonne (C3) est de 2,7 à 27 kPa, en particulier de 6,7 à  
 24 kPa, la température de pied de la colonne (C3) est de  
 150 à 250°C, en particulier de 180 à 230°C, et la  
 température de tête de ladite colonne (C3) est de 40 à  
 10 110°C, en particulier de 65 à 95°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 4,  
 caractérisé par le fait que la colonne (C3) est une colonne  
 de distillation munie d'un bouilleur en fond, d'un  
 condenseur en tête, avec un taux de reflux  $T_R$  imposé en  
 15 tête de 0,5/1 à 4/1, de préférence de 0,5/1 à 2/1.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
 par le fait que les sections (S1) et (S2) sont les  
 sections respectivement inférieure et supérieure d'une même  
 colonne (C3<sub>1</sub>), le flux (4) de pied de la colonne (C2) étant  
 20 adressé à la colonne (C3<sub>1</sub>) au-dessus de la section (S1), et  
 la section (S3) est la section unique d'une colonne (C3<sub>2</sub>)  
 alimentée dans sa partie inférieure par le flux de tête de  
 la colonne (C3<sub>1</sub>).

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé  
 25 par le fait que la pression de tête de la colonne (C3<sub>1</sub>) est  
 de 2,7 à 27 kPa, en particulier de 4 à 15 kPa et la  
 pression de tête de la colonne (C3<sub>2</sub>) est de 2,7 à 27 kPa,  
 en particulier de 6,7 à 24 kPa, et que la température de  
 pied de chacune des colonnes (C3<sub>1</sub>) et (C3<sub>2</sub>) est de 150 à  
 30 250°C, de préférence de 170 à 210°C, et la température de  
 tête de chacune des colonnes (C3<sub>1</sub>) et (C3<sub>2</sub>) est de 40 à  
 110°C, de préférence de 65 à 95°C.

(E1) ou d'un premier évaporateur (E1<sub>1</sub>) de plusieurs évaporateurs montés en série de la section (S1), le flux (9) contenant le ou les solvants d'absorption débarrassé des composés plus légers étant obtenu en pied de l'évaporateur (E1) ou du dernier évaporateur (E1<sub>2</sub>) de la série (E1<sub>1</sub> ; E1<sub>2</sub>) de la section (S1), et la section (S3) est la section unique d'une colonne (C3<sub>3</sub>) alimentée dans sa partie inférieure par le flux de tête de l'évaporateur (E2) ou du dernier évaporateur (E2<sub>2</sub>) de plusieurs évaporateurs montés en série de la section (S2).

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la pression de tête de la colonne (C3<sub>3</sub>) est de 2,7 à 27 kPa, en particulier de 6,7 à 24 kPa, et que la température de pied de la colonne (C3<sub>3</sub>) est de 150 à 250°C, en particulier de 170 à 210°C, et la température de tête de ladite colonne (C3<sub>3</sub>) est de 40 à 110°C, en particulier de 60 à 90°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que la concentration d'acide (méth)acrylique de l'alimentation de la section (S1) est de 5 à 70% en poids, en particulier de 10 à 30% en poids.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on adresse le flux (5) des composés lourds intermédiaires de pied de la section (S3) à une colonne (C4) adaptée pour permettre l'élimination, en tête, d'au moins une partie (8) des composés lourds intermédiaires, et la récupération en pied, d'un flux (7) du ou des solvants lourds et de ou des inhibiteurs de polymérisation initialement présents dans le flux (5) d'alimentation de la colonne (C4), ledit flux (7) étant avantageusement recyclé comme flux stabilisant en tête des colonnes ou sections précédentes (C1 ; C2 ; C3 ; C3<sub>1</sub> ; C3<sub>2</sub> ; C3<sub>3</sub>).

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la pression de tête de colonne (C4) est 2,7 à 40 kPa, en particulier de 9,3 à 20 kPa.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le flux (9) de pied de la section (S1) est recyclé en tête de la colonne d'absorption (C1), le cas échéant après élimination d'un flux (11) des impuretés lourdes présentant une température d'ébullition supérieure à celle du solvant ou supérieure à celle du solvant ayant le plus haut point d'ébullition.

14 - Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait que, pour compenser les pertes subies lors de la chaîne de purification, on introduit du ou des solvants frais dans les boucles riches en solvant, en particulier au niveau des flux de pied de la section (S1) et de la colonne (C4) (respectivement 13 et 7) recyclés en tête de la colonne C1, et/ou, dans le cas où ce solvant contiendrait des impuretés légères à température d'ébullition proche de celle de l'acide (méth)acrylique, on alimente un complément de solvant au niveau du flux (5) alimentant la colonne (C4).

15 - Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé par le fait que l'on utilise un ou des solvants lourds d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C.

16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on utilise le ditolyléther comme solvant lourd hydrophobe.

17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que le ou les inhibiteurs de polymérisation en présence desquels sont conduites l'absorption dans la colonne (C1) et les séparations dans la colonne (C2) et les sections (S1) à (S3) sont choisis parmi les composés mentionnés dans l'état de la technique.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le flux (9) de pied de la section (S1) est recyclé en tête de la colonne d'absorption (C1), le cas échéant après élimination d'un flux (11) des impuretés lourdes présentant une température d'ébullition supérieure à celle du solvant ou supérieure à celle du solvant ayant le plus haut point d'ébullition.

14 - Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait que, pour compenser les pertes subies lors de la chaîne de purification, on introduit du ou des solvants frais dans les boucles riches en solvant, en particulier au niveau des flux de pied de la section (S1) et de la colonne (C4) (respectivement 13 et 7) recyclés en tête de la colonne C1, et/ou, dans le cas où ce solvant contiendrait des impuretés légères à température d'ébullition proche de celle de l'acide (méth)acrylique, on alimente un complément de solvant au niveau du flux (5) alimentant la colonne (C4).

15 - Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé par le fait que l'on utilise un ou des solvants lourds d'absorption hydrophobes ayant un point d'ébullition sous pression atmosphérique supérieur à 200°C.

16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on utilise le ditolyléther comme solvant lourd hydrophobe.

17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que le ou les inhibiteurs de polymérisation en présence desquels sont conduites l'absorption dans la colonne (C1) et les séparations dans la colonne (C2) et les sections (S1) à (S3) sont choisis parmi les composés phénoliques, comme l'hydroquinone ou l'éther méthylique de l'hydroquinone, les quinones telles que la benzoquinone, la phénothiazine et ses dérivés tels que le bleu de méthylène, les sels de manganèse, comme l'acétate de manganèse, les thiocarbamates métalliques tels que les sels de cuivre de l'acide dithiocarbamique, comme



le dibutyldithiocarbamate de cuivre, les composés N-oxyls, parmi lesquels le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinoxyl, les composés aminés, comme les dérivés de la paraphénylène diamine, les composés à groupement nitroso  
5 comme la N-nitrosophényl hydroxylamine, et les sels d'ammonium de la N-nitrosophényl hydroxylamine.

1/2

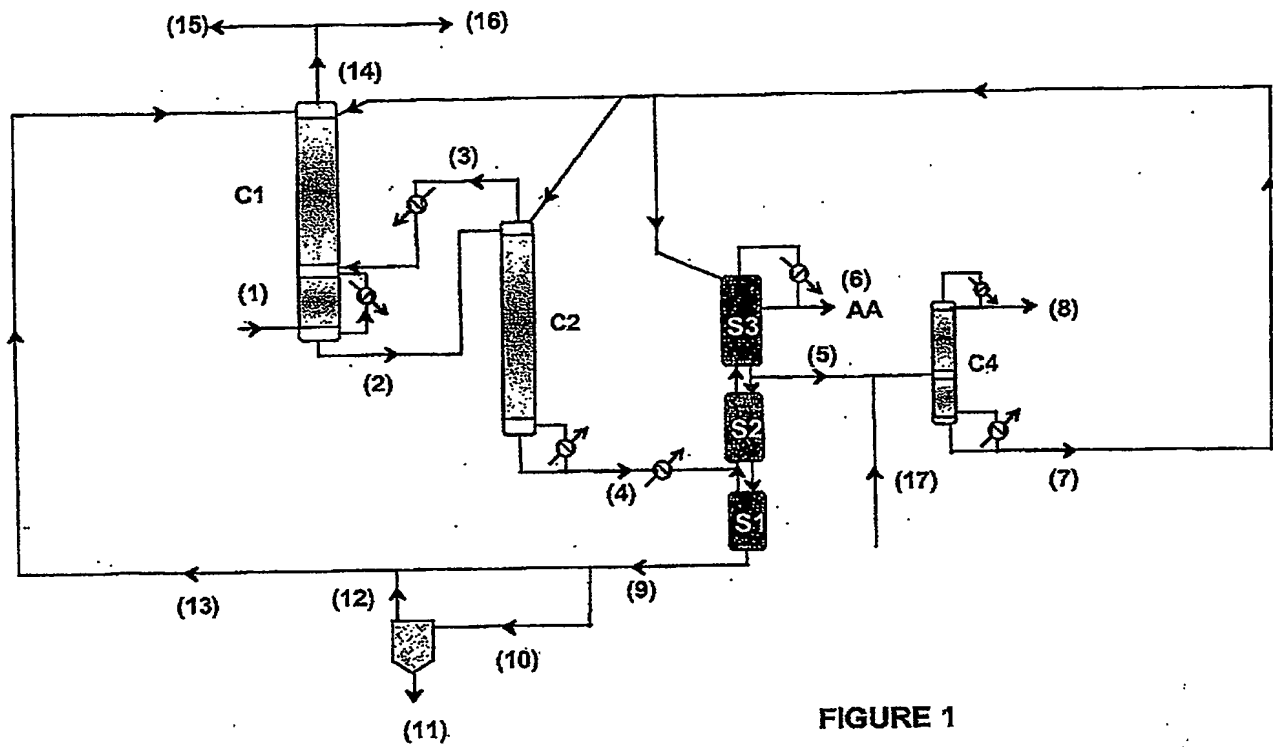


FIGURE 1

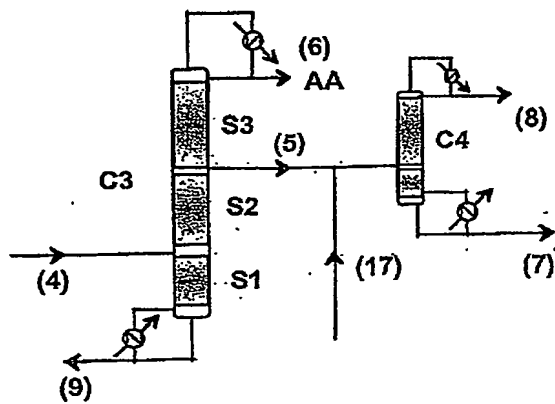


FIGURE 2

2/2

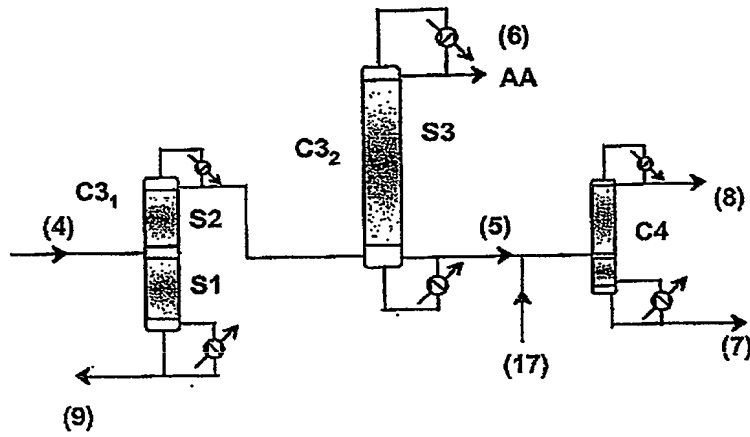


FIGURE 3

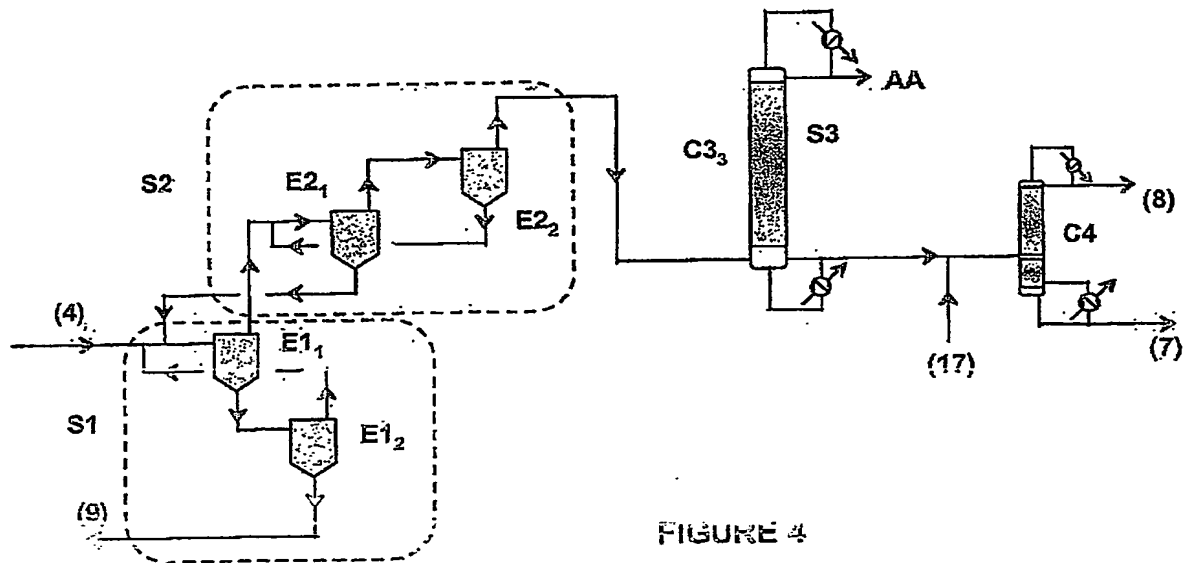


FIGURE 4

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 01. / 01.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 1988 - MRI/mg
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		05.12.905
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE (METH)ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION D'UN SUBSTRAT GAZEUX		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	FAUCONET
	Prénoms	Michel
Adresse	Rue	1, rue des Champs
	Code postal et ville	15 17 13 0 VALMONT
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	DESTENAY
	Prénoms	Jean-Marie
Adresse	Rue	7, rue Principale
	Code postal et ville	15 17 15 10 VILLING
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Michel RIEUX Mandataire 3 novembre 2003		



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/002482

International filing date: 01 October 2004 (01.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0312905  
Filing date: 04 November 2003 (04.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 January 2005 (07.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**